

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2001年 7月25日

出願番号
Application Number: 特願2001-224299

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2001-224299

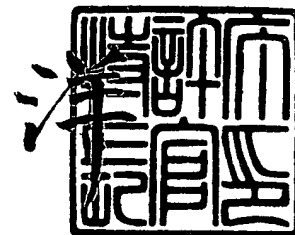
出願人
Applicant(s): 住友金属鉱山株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2005年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 01-238

【提出日】 平成13年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/053
H01F 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3 - 1 8 - 5 住友金属鉱山株式会社
社 中央研究所内

【氏名】 大森 賢次

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3 - 1 8 - 5 住友金属鉱山株式会社
社 中央研究所内

【氏名】 大迫 敏行

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3 - 1 8 - 5 住友金属鉱山株式会社
社 中央研究所内

【氏名】 橋口 佳代

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3 - 1 8 - 5 住友金属鉱山株式会社
社 中央研究所内

【氏名】 横沢 公一

【特許出願人】

【識別番号】 000183303

【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社

【代表者】 福島 孝一

【代理人】

【識別番号】 100106596

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル
6 階 河備国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 河備 健二

【電話番号】 03(5979)7501

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-344981

【出願日】 平成12年11月13日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-118032

【出願日】 平成13年 4月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 052490

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0014197

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高耐候性磁石粉及びこれを用いた磁石

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類元素を含む鉄系磁石粉であって、該磁石粉の表面が平均 5 ～ 1 0 0 n m の磷酸塩皮膜で均一に被覆されていることを特徴とする高耐候性磁石粉。

【請求項 2】 希土類元素を含む鉄系磁石粉が、N d - F e - B 系または S m - F e - N 系から選ばれるいずれかの合金粉末であることを特徴とする請求項 1 に記載の高耐候性磁石粉。

【請求項 3】 S m - F e - N 系の合金粉末が、予め表面を亜鉛皮膜で均一に被覆されていることを特徴とする請求項 2 に記載の高耐候性磁石粉。

【請求項 4】 磷酸塩皮膜が、磷酸鉄とその他の磷酸塩からなる複合塩であり、かつ磷酸鉄含有率が、F e / 希土類元素比で 8 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の高耐候性磁石粉。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の高耐候性磁石粉を主成分として含有することを特徴とするボンド磁石用樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のボンド磁石用樹脂組成物を成形して得られることを特徴とするボンド磁石。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の高耐候性磁石粉を圧密化して見かけの密度を真密度の 8 5 % 以上にすることを特徴とする圧密磁石。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高耐候性磁石粉及びこれを用いた磁石に関し、さらに詳しくは、耐候性に優れ、かつ湿度環境下での保磁力の低下が抑制された希土類元素含有の鉄系磁石粉、及びこれを用いたボンド磁石用樹脂組成物、並びにボンド磁石又は圧密磁石に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来から、フェライト磁石、アルニコ磁石、希土類磁石等は、モーターをはじめとする種々の用途に用いられている。しかし、これらの磁石は、主に焼結法により製造されるために、一般に脆く、薄肉のものや複雑な形状のものを得るのが難しいという欠点を有している。それに加え、焼結時の収縮が15～20%と大きいために、寸法精度の高いものが得られず、精度を上げるには研磨等の後加工が必要であるという欠点をも有している。

【0003】

一方、ボンド磁石は、これら焼結法の欠点を解決すると共に新しい用途をも開拓するために、近年になって開発されたものであるが、通常は、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等の熱可塑性樹脂をバインダーとし、これに磁性粉末を充填することにより製造されている。

しかし、こうしたボンド磁石の中でも、特に、希土類元素を含む鉄系磁石粉を用いたボンド磁石は、高温多湿雰囲気下で錆の発生や磁気特性の低下を起こし易いため、例えば、成形体表面に熱硬化性樹脂等のコーティング膜を形成することで発錆を抑制したり、また、特開2000-208321号公報に開示されているように、成形体表面に磷酸塩含有塗料による被膜処理を施すことで発錆を抑制しているが、難発錆特性や保磁力等の磁気特性の点で十分に満足できるものではない。

【0004】

ところで、希土類元素を含む鉄系磁石粉を樹脂と混練してボンド磁石として使用する場合、高い磁気特性を得るためには磁石合金粉を数 μm に粉碎する必要がある。磁石合金粉の粉碎は、通常、不活性ガス中または溶剤中に行なわれるが、粉碎後の磁石粉は極めて活性が高いため、成形体に被膜処理を施す前に大気に触れると酸化発錆が急激に進んで磁気特性が低下するという問題がある。

【0005】

この問題を解決するために、例えば、磁石合金粉を数 μm に粉碎した後に僅かな酸素を不活性雰囲気中に導入して磁石粉を徐酸化したり、また、特開平11-251124号公報に開示されているように、粉碎後の磁石粉に磷酸塩による被膜処理を施すことが行なわれている。

しかしながら、粉碎後の磁石粉はその磁力により互いに凝集しており、凝集粉表面が皮膜で保護されていたとしても個々の磁石粉に対する保護が十分ではないため、このようにして得られた磁石粉は、乾燥環境下での耐候性は向上しているものの、実用上重要な湿度環境下での耐候性は満足できるほど改善されていないという問題がある。

【0 0 0 6】

こうした状況下、近年、小型モーター、音響機器、OA機器等に用いられるボンド磁石には、機器の小型化の要請から磁気特性に優れたものが要求されているが、従来の希土類元素を含む鉄系磁石粉から得られるボンド磁石の磁気特性はこれらの用途に使用するには不十分であり、希土類元素を含む鉄系磁石粉の耐候性を早期に改善し、ボンド磁石の磁気特性を向上させることが強く望まれていた。

【0 0 0 7】

さらに、もう一つの大きな技術的課題は、磁石自体のエネルギー積を高めることであるが、ボンド磁石では樹脂を使用することから自ら一定の限界があり、ボンド磁石よりもさらにエネルギー積を高めるために、磁石体の見かけ密度をその磁石粉の真密度に近づけることが必要である。そのための手段としては、先に述べた焼結法がその一般的な製造方法となるが、熱間圧縮成形法で圧密化する方法もある。例えば、液体急冷法で製造されたNd-F e-B系磁石粉をホットプレスすることによって最大エネルギー積14 MGOe程度の等方性圧密磁石が製造されている。また、Sm-F e-N系磁石粉では、およそ600℃以上に加熱すると化合物が分解するため、「粉体および粉末冶金」47号（2000年）第801ページに示されているような等方性熱間圧縮成形法（HIP）、特開平6-077027号公報に開示されているような衝撃圧縮法、特開2000-294415号公報に開示されているような通電粉末圧延法等が検討されている。しかしながら、これらの方法で得られた圧密磁石においても、耐候性の面で未だ十分とはいえず、上記ボンド磁石と同様に耐候性をさらに改善する必要があった。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点に鑑み、耐候性に優れ、かつ湿度環

境下での保磁力の低下が抑制された希土類元素含有の鉄系磁石粉、これを用いたボンド磁石用樹脂組成物、これを用いたボンド磁石、さらには圧密磁石を提供することにある。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、希土類元素を含む鉄系磁石粉の表面に均一な磷酸塩皮膜を形成させ、その磷酸塩皮膜の機能・形態を最適化することにより、所望とする高耐候性の磁石粉が得られること、さらにはこうした磁石粉を用いることにより、所望とする高耐候性のボンド磁石または圧密磁石が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 0】

即ち、本発明の第1の発明によれば、希土類元素を含む鉄系磁石粉であって、該磁石粉の表面が平均5～100nmの磷酸塩皮膜で均一に被覆されていることを特徴とする高耐候性磁石粉が提供される。

【0 0 1 1】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、希土類元素を含む鉄系磁石粉が、Nd-Fe-B系またはSm-Fe-N系から選ばれるいずれかの合金粉末であることを特徴とする高耐候性磁石粉が提供される。

【0 0 1 2】

さらに、本発明の第3の発明によれば、第2の発明において、Sm-Fe-N系の合金粉末が、予め表面を亜鉛皮膜で均一に被覆されていることを特徴とする高耐候性磁石粉が提供される。

【0 0 1 3】

また、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、磷酸塩皮膜が、磷酸鉄とその他の磷酸塩からなる複合塩であり、かつ磷酸鉄含有率が、Fe/希土類元素比で8以上であることを特徴とする高耐候性磁石粉が提供される。

【0 0 1 4】

一方、本発明の第5の発明によれば、第1～第4のいずれかの発明に係る高耐候性磁石粉を主成分として含有することを特徴とするボンド磁石用樹脂組成物が

提供される。

【0 0 1 5】

また、本発明の第 6 の発明によれば、第 5 の発明に係るボンド磁石用樹脂組成物を成形して得られることを特徴とするボンド磁石が提供される。

【0 0 1 6】

さらに、本発明の第 7 の発明によれば、第 1 ～ 第 4 のいずれかの発明に係る高耐候性磁石粉を圧密化して見かけの密度を真密度の 8 5 % 以上にすることを特徴とする圧密磁石が提供される。

【0 0 1 7】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0 0 1 8】

1. 磁石合金粉

本発明に用いられる磁石合金粉は、少なくとも希土類元素を含む鉄系磁石合金粉であれば、特に制限はなく、例えば、ボンド磁石に通常用いられる希土類－鉄－ほう素系、希土類－鉄－窒素系の各種磁性粉が挙げられる。これらの中でも、Nd－Fe－B系の液体急冷法による合金粉末やSm－Fe－N系の合金粉末は好適である。その際、Sm－Fe－N系の合金粉末の場合は、表面に亜鉛を化学的に被覆反応させることにより、予め亜鉛皮膜で均一に被覆させると、粉末表面の軟磁性相や欠陥等を低減させることができるため、その後に行われる燐酸処理が一層効果的なものとなり、耐候性のみならず耐熱性にも優れた磁石が得られるので特に好適である。また、液体急冷法により得られたNd－Fe－B系の合金粉末の場合は、鱗片状の特異な形状をしているため、ジェットミルやボールミル等で粉碎して用いることが望ましい。

【0 0 1 9】

2. 高耐候性磁石粉

本発明の高耐候性磁石粉は、希土類元素を含む鉄系磁石粉であって、該磁石粉表面が平均 5 ～ 1 0 0 n m の燐酸塩皮膜で均一に被覆されていることを特徴とする。

【0 0 2 0】

従来の磁石粉の被膜処理では、粉碎終了後に磷酸塩等の処理剤を添加しているが、粉碎後の磁石粉はその磁力によって互いに凝集しているため、磁石粉の接触面には被膜処理が行われないこととなる。このようにして得られた磁石粉は、ボンド磁石とするために樹脂等と一旦混練されると、凝集していた磁石粉が混練による剪断力により一部解砕され、皮膜のない活性な粉末表面が露出することとなる。このため、斯かる磁石粉を成形して得られたボンド磁石は、実用上重要な湿度環境下で容易に腐食が生じ、磁気特性が低下する。特に、サマリウム-鉄-窒素系合金のような核発生型の保磁力発現機構を示す磁石粉では、一部にこのような領域が生じると著しく保磁力が低下する。このような問題は磁石粉を圧密化した磁石についても同様である。

【0 0 2 1】

一方、本発明の磁石粉は、その表面が平均 5 ~ 1 0 0 n m の磷酸塩皮膜で均一に被覆され、安定化されている。このため、これを樹脂と混合してボンド磁石を作製する場合、混合に伴う剪断力により粒子の凝集の一部が解砕されても皮膜のない新生面は生じず、得られたボンド磁石は極めて高い耐候性を示す。換言すれば、本発明においては、優れた磁気特性を引き出すために微粉化された磁石粉自体が磷酸塩皮膜で均一に被覆され、安定化されていることが肝要である。

ここで、均一に被覆されているとは、通常は磁石粉表面の 8 0 % 以上、好ましくは 8 5 % 以上、さらに好ましくは 9 0 % 以上が磷酸皮膜で覆われていることをいう。

【0 0 2 2】

したがって、本発明の高耐候性磁石粉を製造するための方法は、特に限定されず、例えば、希土類元素を含む鉄系磁石合金粉を、磷酸存在下に有機溶剤中で粉碎する方法が使用できる。この方法によれば、アトライタ等によって磁石合金粉を粉碎する際に磷酸を添加することにより、粉碎によって凝集粒子に新生面が生じても瞬時に溶媒中の磷酸と反応し、粒子表面に安定な磷酸塩皮膜が形成される。また、その後、粉碎された磁石粉がその磁力によって凝集しても、接触面はすでに安定化されており、解砕により腐食が生じることはない。

【0023】

また、磁石粉表面を保護するために必要なリン酸塩皮膜の厚さは、通常、平均で5～100nmである。リン酸塩皮膜の平均厚さが5nm未満であると十分な耐候性が得られず、また、100nmを越えると磁気特性が低下すると共にボンド磁石を作製する際の混練性や成形性が低下する。

【0024】

一方、希土類元素を含有する鉄系磁石合金粉では、燐酸処理によって構成元素それぞれの燐酸塩を生じ得るが、希土類元素は鉄に比べて著しく卑であり、燐酸添加量や粉碎条件によっては希土類元素が優先的に溶出して燐酸塩を形成する場合がある。この場合も、燐酸塩皮膜は磁石粉の耐熱性を高めるため、磁石粉の耐熱性には問題は生じないが、耐候性の観点からは皮膜中の燐酸鉄の含有量が多い方が望ましい。これは、燐酸鉄は希土類元素の燐酸塩に比べて耐候性に優れており、また、希土類元素が優先的に溶出するような条件では、磁石粉表面のFe濃度が高くなり、磁石粉の磁氣的性質が変化する可能性があるからである。

このため、燐酸塩中のFe／希土類元素元素比は、燐酸添加量、混合時間等により、8以上に調整する。燐酸塩中のFe／希土類元素元素比が8未満では皮膜の安定性が低下する。

【0025】

ところで、燐酸塩皮膜の形成に用いる燐酸としては、特に制限はなく、市販されている通常の燐酸、例えば、85%濃度の燐酸水溶液を使用することができる。また、燐酸の添加方法は、特に限定されず、例えば、アトライタ等で磁石合金粉を粉碎するに際し、溶媒として用いる有機溶剤に燐酸を添加する。燐酸は、最終的に所望の燐酸濃度になれば良く、粉碎開始前に一度に添加しても粉碎中に徐々に添加しても良い。尚、有機溶剤としては、特に制限はなく、通常はエタノールまたはイソプロピルアルコール等のアルコール類、ケトン類、低級炭化水素類、芳香族類、またはこれらの混合物が用いられる。

【0026】

また、燐酸の添加量は、粉碎後の磁石粉の粒径、表面積等に関係するので一概には言えないが、通常は、粉碎する磁石合金粉に対して0.1mol/kg以上

2 mol/kg 未満であり、より好ましくは 0.15 ~ 1.5 mol/kg であり、さらに好ましくは 0.2 ~ 0.4 mol/kg である。即ち、0.1 mol/kg 未満であると磁石粉の表面処理が十分に行なわれないために耐候性が改善されず、また大気中で乾燥させると酸化・発熱して磁気特性が極端に低下する。2 mol/kg 以上であると磁石粉との反応が激しく起こって磁石粉が溶解する。

【0027】

さらに、上記のようにして得られた磁石粉を、不活性ガス中または真空中、100℃以上400℃未満の温度範囲で加熱処理を施すことが好ましい。100℃未満で加熱処理を施すと、磁石粉の乾燥が十分進まずに安定な表面皮膜の形成が阻害され、また、400℃以上で加熱処理を施すと、磁石粉が熱的なダメージを受けるためか、保磁力がかなり低くなるという問題がある。

【0028】

ところで、従来の方法においては、磁石粉の酸化を防止するために、乾燥時に微量な酸素を不活性雰囲気中に注意深く導入して徐酸化を行なう必要がある。このため、乾燥時間を長く取らざるを得ず、このことは製造コストを高くする要因ともなる。また、得られた磁石粉の磁気特性の経時変化をみると、80℃乾燥状態では比較的大きな保磁力を維持するものの、80℃相対湿度90%の環境下に24時間放置すると約60%の保磁力低下が起きる。

【0029】

一方、本発明の磁石粉は、驚くべきことには、磁石合金粉を粉砕するに際して燐酸を適量添加することで磁石粉表面にメカノケミカル的な作用で皮膜が形成されるため、磁石粉の乾燥を不活性ガス中または真空中で行なうという条件以外に特別な条件を必要とせず、乾燥時間の短縮が可能となる。

また、得られた磁石粉の保磁力は、80℃相対湿度90%の環境下に24時間曝しても殆ど変化せず、大幅な耐候性の改善が達成されている。こうした優れた作用効果は、現在までのところ、その作用機構が明確にはなっていないが、まさに予想外のものである。

【0030】

3. ボンド磁石用樹脂組成物及びボンド磁石

本発明の高耐候性磁石粉を用いてボンド磁石用樹脂組成物及びボンド磁石を製造する方法は、特に限定されず、例えば、以下に示すような公知の熱可塑樹脂や添加剤を用いて製造することができる。

【0031】

(熱可塑性樹脂)

熱可塑性樹脂は、磁石粉のバインダーとして働くものであり、特に制限なく、従来公知のものを使用できる。

熱可塑性樹脂の具体例としては、6 ナイロン、6、6 ナイロン、11 ナイロン、12 ナイロン、6、12 ナイロン、芳香族系ナイロン、これらの分子を一部変性した変性ナイロン等のポリアミド樹脂、直鎖型ポリフェニレンサルファイド樹脂、架橋型ポリフェニレンサルファイド樹脂、セミ架橋型ポリフェニレンサルファイド樹脂、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合樹脂、アイオノマー樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、メタクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合樹脂、エチレンー四フッ化エチレン共重合樹脂、四フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアリルエーテルアリルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリレート樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、酢酸セルロース樹脂、前出各樹脂系エラストマー等が挙げられ、これらの単重合体や他種モノマーとのランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、他の物質での末端基変性品等が挙げられる。

【0 0 3 2】

これら熱可塑性樹脂の熔融粘度や分子量は、得られるボンド磁石に所望の機械的強度が得られる範囲で低い方が望ましい。また、熱可塑性樹脂の形状は、パウダー状、ビーズ状、ペレット状等、特に限定されないが、磁石粉と均一に混合される点で、パウダー状が望ましい。

熱可塑性樹脂の配合量は、磁石粉 1 0 0 重量部に対して、通常 5 ～ 1 0 0 重量部、好ましくは 5 ～ 5 0 重量部である。熱可塑性樹脂の配合量が 5 重量部未満であると、組成物の混練抵抗（トルク）が大きくなったり、流動性が低下して磁石の成形が困難となり、一方、1 0 0 重量部を超えると、所望の磁気特性が得られない。

【0 0 3 3】

（他の添加剤）

本発明の高耐候性磁石粉を用いたボンド磁石用組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、プラスチック成形用滑剤や種々の安定剤等の他の添加剤を配合することができる。

【0 0 3 4】

滑剤としては、例えば、パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、エステルワックス、カルナウバ、マイクロワックス等のワックス類、ステアリン酸、1，2-オキシステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸カルシウム、リノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウム、2-エチルヘキソイン酸亜鉛等の脂肪酸塩（金属石鹸類）ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ジステアリルアジピン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ジオレイルアジピン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド等脂肪酸アミド類、ステアリン酸ブチル等の脂肪酸エステル、エチレングリコー

ル、ステアリルアルコール等のアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びこれら変性物からなるポリエーテル類、ジメチルポリシロキサン、シリコングリース等のポリシロキサン類、弗素系オイル、弗素系グリース、含弗素樹脂粉末といった弗素化合物、窒化珪素、炭化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、二酸化珪素、二硫化モリブデン等の無機化合物粉体が挙げられる。これらの滑剤は、一種単独でも二種以上組み合わせても良い。該滑剤の配合量は、磁石粉 100 重量部に対して、通常 0.01~20 重量部、好ましくは 0.1~10 重量部である。

【0035】

また、安定剤としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-{3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、こはく酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、2-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)等のヒンダード・アミン系安定剤のほか、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系等の抗酸化剤等が挙げられる。これらの安定剤も、一種単独でも二種以上組み合わせても良い。該安定剤の配合量は、磁石粉 100 重量部に対して、通常 0.01~5 重量部、好ましくは 0.05~3 重量部である。

【0036】

尚、上記の各成分の混合方法は、特に限定されず、例えばリボンブレンダー、タンブラー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の混合機、あるいは、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール、ニーダールーダー、単軸押出機、二軸押出機等の混練機を用いて実施される。得られるボンド磁石用組成物の形状は、パウダー状、ビーズ状、ペレット状、あるいはこれらの混合物の形であるが、取り扱い易さの点で、ペレット状が望ましい。

【0037】

次いで、上記のボンド磁石用組成物は、熱可塑性樹脂の溶融温度で加熱溶融された後、所望の形状を有する磁石に成形される。その際、成形法としては、従来からプラスチック成形加工等に利用されている射出成形法、押出成形法、射出圧縮成形法、射出プレス成形法、トランスファー成形法等の各種成形法が挙げられるが、これらの中では、特に射出成形法、押出成形法、射出圧縮成形法、及び射出プレス成形法が好ましい。

【0038】

4. 圧密磁石

本発明の圧密磁石は、前述した高耐候性磁石粉を圧密化することにより、見かけの密度を真密度の85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上にしたことを特徴とする。その製造方法としては、特に限定されず、見かけ密度が真密度の85%以上となるように高い圧縮力がかけられるものであればよい。ここで、見かけ密度を真密度の85%以上とする理由は、85%未満であると、磁気特性が低く、しかも磁石粉の劣化要因である酸素や水分の経路となるオープンポアが多数発生し、それにより耐候性低下が起こるためである。本発明の磁石粉は、そのまま高い耐候性を示すが、圧密磁石のオープンポアをなくすことによってさらに高い耐候性を実現できる。

【0039】

ところで、圧密磁石をSm-Fe-N系磁石粉で製造する場合には、本発明の磁石粉を用いると、上記の耐候性以外に磁気特性、特に磁石の保磁力が改善される。その際、Sm-Fe-N系磁石粉を用いて圧密磁石を製造する方法としては、例えば、「粉体および粉末冶金」47号（2000年）第801ページに示さ

れているような等方性熱間圧縮成形法（H I P）、特開平 6 - 0 7 7 0 2 7 号公報に開示されているような衝撃圧縮法、特開 2 0 0 0 - 2 9 4 4 1 5 号公報に開示されているような通電粉末圧延法等が挙げられる。一方、従来の磁石粉を用いてこれらの方法で圧密磁石を製造する場合には、S m - F e - N 系化合物の分解や脱窒素あるいは磁石粉粒子同士の金属結合による粒子間磁氣的相互作用が強まるためか、得られた圧密磁石の保磁力は低く、実用材としてはまだ不十分である。

従って、本発明の磁石粉を用いると、圧密化するとき化合物の分解や脱窒素を防止すると共に、粒子間に非磁性体の磷酸塩皮膜が均一に存在するため保磁力の低下を防ぐことができる。

【 0 0 4 0 】

【実施例】

以下に、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。尚、実施例や比較例に用いた各成分の詳細や評価方法は、以下の通りである。

【 0 0 4 1 】

（１）成分

磁石合金粉

- ・ S m - F e - N 系磁石合金粉（住友金属鉱山（株）製）

平均粒径：3 0 μ m

燐酸

- ・ 8 5 % オルト燐酸水溶液（商品名：りん酸、関東化学（株）製）

【 0 0 4 2 】

（２）試験・評価方法

①皮膜厚さ

得られた磁石粉試料を A r スパッタしながら X P S にて P、O スペクトルをモニターした。皮膜の P のプロファイルから、最大強度の 5 0 % に低下する位置を皮膜と下地の界面位置とし、表面から界面位置までのスパッタリング時間 L（s e c）を読み取った。この L に標準試料である S i O₂ におけるスパッタリング

速度 5 n m / m i n を乗じて S i O ₂ 換算膜厚とした。

② F e / 希土類元素比

得られた磁石粉試料を A r スパッタしながら X P S にて得た F e 、 S m スペクトルの面積強度に測定装置 (V G S c i e n t i f i c 社製 E S C A L A B 2 2 0 i - X L) の感度係数を乗じて F e / S m 元素比を求めた。

③ 保磁力

得られた磁石試料、及び 8 0 ℃ 相対湿度 9 5 % 雰囲気中で 2 4 時間保持した後の同試料の保磁力をチオフィー型自記磁束計にて常温で測定した。

【 0 0 4 3 】

[実施例 1 ～ 5 、 比較例 1 ～ 4]

容器内部を窒素で置換したアトライタを用い、回転数 2 0 0 r p m で、還元磁石合金粉 1 k g を 1 . 5 k g のイソプロパノール中で 2 時間粉碎し、平均粒径 3 μ m の磁石粉を作製した。粉碎途中または粉碎後に、表 1 の記載に従って所定量の 8 5 % オルトリン酸水溶液を粉末に添加、混合した。その後、磁石粉を真空中 1 2 0 ℃ で 4 時間乾燥させた。得られた磁石粉の皮膜厚さ、F e / 希土類元素比を上記方法で測定し、表 1 に示す通りの結果を得た。

次に、得られた磁石粉を用いて、磁粉体積率が 5 4 % となるように 1 2 ナイロンを添加し、ラボプラストミルで混練した後に射出成形してボンド磁石を作製した。得られた磁石試料の保磁力を上記方法で測定し、表 1 に示す通りの結果を得た。

【 0 0 4 4 】

[実施例 6]

容器内部を窒素で置換したアトライタを用い、回転数 2 0 0 r p m で、還元磁石合金粉 1 k g と亜鉛粉末 3 0 g (磁石合金粉の 3 w t %) を 1 . 5 k g のイソプロパノール中で 1 時間混合粉碎した。その後、A r ガスを 1 リットル / 分で流しながら 4 3 0 ℃ で 1 0 時間熱処理し、室温まで冷却した後に取り出した。得られた被覆凝集粉末は表面が亜鉛で被覆されかつ凝集していた。次に 8 5 % オルトリン酸水溶液をイソプロパノール溶液に添加した溶媒中でさらに 2 0 分アトライタ粉碎した。オルトリン酸水溶液によるリン酸添加量は被覆凝集粉末 1 k g あたりリン酸

0.30mol となるようにしている。その後磁石粉を真空中 120℃で4時間乾燥させた。得られた磁石粉の皮膜厚さ、Fe／希土類元素比を上記方法で測定し、表1に示す通りの結果を得た。

次に、得られた磁石粉を用いて、磁粉体積率が54%となるように12ナイロンを添加し、ラボプラストミルで混練後に射出成形してボンド磁石を作製した。得られた磁石試料の保磁力を上記方法で測定し、表1に示す通りの結果を得た。

【0045】

【表1】

	磷酸添加量 (mol/kg)	磷酸混合時間 (min)	皮膜厚さ (nm)	Fe／希土類 元素比	保磁力 (kOe)	
					初期	24hr 放置
実施例1	0.16	30 (粉碎中)	12	9.5	10.60	10.55
実施例2	0.22	40 (粉碎中)	22	9.0	10.70	10.70
実施例3	0.30	120 (粉碎中)	69	11.2	10.55	10.65
実施例4	0.22	15 (粉碎中)	18	8.2	10.85	10.45
実施例5	0.30	10 (粉碎中)	32	8.6	10.65	10.40
実施例6	0.30	20 (粉碎中)	38	8.5	12.80	12.65
比較例1	0.08	30 (粉碎中)	3	測定不可	10.20	3.80
比較例2	0.22	2 (粉碎後)	1.5	6.2	10.40	4.25
比較例3	0.22	30 (粉碎後)	20	8.0	10.50	5.20
比較例4	2.3	60 (粉碎中)	130	8.5	7.85	6.85

【0046】

表1から明らかなように、本発明の磁石粉を成形して得られたボンド磁石は、磁石粉の表面が適切な厚さの磷酸鉄に富む磷酸塩皮膜によって均一に保護されているため、80℃相対湿度95%雰囲気中でも保磁力の低下がほとんど認められず、実用上重要な湿度環境下での耐候性が著しく向上している。また、表面に亜鉛を被覆反応させた磁石粉を用いた実施例6では、保磁力と耐候性がさらに優れている。

【0047】

[実施例7]

同一の磷酸添加量で、ほぼ同様の皮膜厚さ、Fe／希土類元素比が得られた実施例4および比較例3の磁石粉について、磷酸塩皮膜による被覆率を測定した。被覆率の測定は、有機溶媒中に磁石試料を浸漬して磁石粉を取り出し、透過型電

子顕微鏡で粉末断面を観察しながら、粒子表面近傍で任意に20箇所を選択して、エネルギー分散型X線検出器で磁石粉表面のPを分析することにより行なった。この結果、磁石合金粉の粉碎中に燐酸を添加した実施例4では全箇所でもPが検出されたのに対し、粉碎後に燐酸を添加した比較例3では15箇所(75%)でのみPが検出された。尚、上記と同様の方法で、実施例1～3および実施例5～6の磁石粉についても任意に5箇所を選択してPの分析を行なったところ、全箇所でもPが検出された。また、この時、燐酸塩皮膜の厚みを直接測定したが、XPSで得られる全体の平均厚みとほぼ同じ厚みであった。

【0048】

[実施例8]

実施例5および実施例6の磁石粉について、その耐熱性を評価するために磁石粉を真空中290℃1時間加熱した後の保磁力を測定したところ、実施例5の磁石粉では8.50kOeであったのに対して、実施例6の磁石粉では11.75kOeであった。表面に亜鉛を被覆反応させた磁石粉を用いた実施例6では、燐酸塩皮膜だけの磁石粉を用いた実施例5よりも耐熱性がさらに優れていることがわかる。

【0049】

[実施例9～14、比較例5～9]

実施例9～14および比較例5～9では、それぞれ実施例1～6および比較例1～4で得られた磁石粉10gを窒素雰囲気下でアルミニウムカプセルに充填し、1600kA/mの配向磁界をかけながら50MPaで一軸加圧した。次にこの圧粉体をカプセルごと450℃、30分間、200MPaで等方性熱間圧縮成形(HIP)した。圧力媒体としては窒素ガスを用いた。得られた磁石試料の保磁力を測定し、表2に示す通りの結果を得た。ここで、見かけ密度は真密度を7.67g/ccとして相対密度で表している。なお、比較例9は、実施例6の磁石粉を用いて150MPaでHIPしたものである。

【0050】

【表 2】

	見かけ密度(%)	保磁力 (kOe)	
		初期	24hr 放置
実施例 9	9 7	1 0 . 2 0	1 0 . 1 0
実施例 1 0	9 6	1 0 . 2 5	1 0 . 1 5
実施例 1 1	9 5	1 0 . 4 0	1 0 . 4 5
実施例 1 2	9 7	1 0 . 5 5	1 0 . 4 0
実施例 1 3	9 5	1 0 . 3 5	1 0 . 1 5
実施例 1 4	9 7	1 3 . 1 0	1 3 . 0 5
比較例 5	9 7	9 . 8 5	6 . 2 5
比較例 6	9 7	9 . 5 5	6 . 0 0
比較例 7	9 5	1 0 . 1 0	6 . 8 0
比較例 8	9 4	7 . 5 0	7 . 3 5
比較例 9	8 3	1 0 . 5 0	9 . 7 5

【0 0 5 1】

表 2 から明らかなように、本発明の磁石粉を見かけ密度 8 5 % 以上に圧密化して得られた圧密磁石は、磁石粉の表面が適切な厚さの燐酸鉄に富む燐酸塩皮膜によって均一に保護されているため、その初期保磁力が 1 0 k O e を超えるものとなっている。また 8 0 ℃ 相対湿度 9 5 % 雰囲気中でも保磁力の低下が少なく、実用上重要な湿度環境下での耐候性が著しく向上している。また表面に亜鉛を被覆反応させた S m - F e - N 系の合金粉末を使った実施例 1 4 では、保磁力と耐候性がさらに優れている。なお、比較例 9 では、相対密度が 8 5 % 未満となっているため、耐候性が実施例 9 のものと比べて劣っている。

【0 0 5 2】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の磁石粉は、その表面が適切な厚さの燐酸鉄に富む燐酸塩皮膜によって均一に保護されているため、従来法により得られる磁石粉に比べて、耐候性が著しく向上している。また、磁石粉を乾燥した後の凝集体を解砕しても発熱することはなく、磁石の製造において粉末の取り扱いが容易となると共に発熱による磁気特性の劣化を防ぐことができる。本発明の磁石粉により高耐候性ボンド磁石および圧密磁石の製造が可能となり、その工業的価値は極めて大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐候性に優れ、かつ湿度環境下での保磁力の低下が抑制された希土類元素含有の鉄系磁石粉、及びこれを用いたボンド磁石用樹脂組成物、並びにボンド磁石又は圧密磁石の提供。

【解決手段】 希土類元素を含む鉄系磁石粉の表面に均一な磷酸塩皮膜を形成させ、その磷酸塩皮膜の機能・形態を最適化することにより提供。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 2 2 4 2 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 3 0 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋5丁目11番3号

氏 名

住友金属鉱山株式会社